

First Hit

End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L7: Entry 1 of 1

File: JPAB

Jan 11, 1986

PUB-NO: JP361006121A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61006121 A

TITLE: MANUFACTURE OF HIGH PURITY AMMONIUM FLUORIDE

PUBN-DATE: January 11, 1986

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MIKI, MASAHIRO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HASHIMOTO KASEI KOGYO KK

APPL-NO: JP59123421

APPL-DATE: June 14, 1984

US-CL-CURRENT: 266/280; 423/470

INT-CL (IPC): C01C 1/16

## ABSTRACT:

PURPOSE: To manufacture economically and easily high purity (acidic) ammonium fluoride in large quantities by reacting NH<sub>3</sub> purified by passing through an org. polymer membrane with high purity HF.

CONSTITUTION: NH<sub>3</sub> is passed through a membrane of an org. polymer such as cellulose acetate or polycarbonate in an anhydrous atmosphere at -10~50°C under 1~15kg/cm<sup>2</sup> pressure to remove compounds of elements having atomic No.11~83 as impurities. The resulting high purity NH<sub>3</sub> is reacted with high purity HF to obtain high purity (acidic) ammonium fluoride contg. only ≤2ppb As and ≤20ppb each of Na, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, Sb, Ba, Pb, Bi, etc. as impurities other than water.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-6121

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 01 C 1/16

識別記号

庁内整理番号

6953-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 高純度アンモニウムフッ化物の製造法

⑯ 特 願 昭59-123421

⑰ 出 願 昭59(1984)6月14日

⑱ 発 明 者 三 木 正 博 大阪市阿部野区帝塚山一丁目23番14-521

⑲ 出 願 人 橋本化成工業株式会社 堺市海山町7丁227番地

⑳ 代 理 人 弁理士 井田 完二

## 明細書

## 1. 発明の名称

高純度アンモニウムフッ化物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

① アンモニアと高純度フッ化水素とを反応させるに際し、該アンモニアが有機高分子膜を用いて透過精製し原子番号11～83の元素の化合物よりなる不純物を除去したものであることを特徴とする高純度アンモニウムフッ化物の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高純度のアンモニウムフッ化物の製造法に関するものであり、とくにフッ化アンモニウムあるいは酸性フッ化アンモニウムの高純度品を大量に且つ容易に生産する方法の発明に関するものである。フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムは水溶液状、結晶状、フレーク状、粉末状のいずれかの形態として市場に提供され、昨今では電子材料工業における半導体用シリコンのエッチング剤等として広く用いられている。即ち、湿式でエッチングする

場合にはフッ化アンモニウム水溶液やフッ化アンモニウム水溶液にフッ化水素酸が混合された溶液が使用されている。また磁気テープに用いられる磁性酸化鉄を製造する時には、酸性フッ化アンモニウムが添加剤として用いられている。ところが、これらの用途に用いられるアンモニウムフッ化物としてはきわめて高純度の製品が要求される場合が最近多くなってきている。とくに不純物として例えばリン、アンチモン、ヒ素、ナトリウム、アルミニウム、銅、鉄、又は鉛のような重金属の存在は微量といえども半導体材料とか磁性材料の物性を大幅に低下させることが認められたのである。

(従来技術)と(発明が解決しようとする問題点)

本発明の原料のうち高純度フッ化水素酸は本発明者らの努力の結果、今日大量に生産されるようになってきたのであるが、これに対応するアンモニアの精製は非常に難しく、したがって市販品として高純度アンモニアを容易に入手することが不可能な状態である。従来法によるアンモニアの蒸留法とか吸着法あるいは吸収法によっては本発明に適するような

品位のアンモニアは製造できなかったのである。例えばアンモニアの精製法として①活性炭上アンモニアを通して不純物を吸着させる方法（特開昭55-90419号公報）、②深冷精製法をアンモニアに適用する方法が公知であるが、①の方法は本発明者らの希望する純度迄不純物を除くことが不可能であり、②の方法はアンモニアの性質からして非常に能率が悪く且つ不経済であることが本発明者らの多くの実験から認められ、これらを原料としたアンモニウムフッ化物は需要者の要望を満足させることができなかったのである。

〔問題点を解決するための手段〕と〔作用〕

これまで本発明者らは高純度アンモニウムフッ化物に関して多数の研究を行ってきた結果、上記の公知の方法とは全く異なったアンモニアの精製法によるときはすぐれた成果の得られることを見出し、遂に括目すべき高純度アンモニウムフッ化物の製造法を開発することに成功したのである。

すなわち本発明者らはアンモニアガスを温度-10℃～-50℃、圧力1～15 kg/cm<sup>2</sup>の条件下で、有

機高分子膜を用いて透過精製し、不純物としての原子番号11～83の元素の化合物が除去されたアンモニアガスを高純度フッ化水素と反応させるときには高純度アンモニウムフッ化物が容易に得られることを見出したのである。

有機高分子膜とはポリビニルトリメチルシラン、ポリカーボネート、酢酸セルローズ、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル、ポリスルホン等の所謂プラスチックよりなる単独もしくは複合したフィルムであって、アンモニアに含有される原子番号11～83の元素の主なものはナトリウム、アルミニウム、リン、カリウム、カルシウム、クロム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ヒ素、銀、カドミウム、錫、アンチモン、バリウム、鉛およびビスマス等でありアミド、水素化物、アンモノ化合物、酸化物等のごとき化合物を形成しているのである。

本発明にいう高純度フッ化水素とは水以外の不純物として、ヒ素2ppb以下、ナトリウム、カリウム、カルシウム、クロム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガ

リウム、銀、カドミウム、アンチモン、バリウム、鉛およびビスマス等を各々20ppb以下しか含有していない高純度無水フッ化水素および高純度フッ化水素水溶液（フッ化水素酸、フッ酸ともいう）のいずれかを指す。

アンモニアは市販されているアンモニアであって、例えば工業用アンモニアは本発明者らの分析によると不純物としてナトリウム2ppm、カルシウム0.2ppm、カリウム5ppm、アルミニウム2ppm、鉄1ppm、ガリウム2ppm、銀0.5ppm、鉛2.5ppmおよびビスマス2ppm等が化合物の形で含まれており、化学用、試薬用のものはこれより若干不純物が少ない程度である。このアンモニアは温度-10℃～-50℃、好ましくは-10℃～-40℃、圧力1～15 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2～10 kg/cm<sup>2</sup>の条件下、無水雰囲気において有機高分子膜を透過させることができ、この操作によって上記不純物の含有量が各々50ppb以下になることが本発明者らによって見出された。本発明者らの研究によるとアンモニアは有機高分子膜の一方の面に接触して高分子に溶解したような形に

なって膜中を拡散してゆき、最後にもう一方の面から逃散してゆくのである。この現象を本発明者は透過と名付けているのである。このアンモニアの有機高分子膜に対する透過性が案外良好であり、それに上記の如き不純物が透過中に除去されるという現象が発見された。そして、この膜を透過したアンモニアは透過精製されたと見做されるべきであり、これを高純度フッ化水素と反応させることによって高純度のフッ化アンモニウムとか酸性フッ化アンモニウムが得られる。製品中には上記したごとき不純物は各々50ppb以下しか含まれないという新事実が分析によって認められた。また、フッ化アンモニウムの水溶液を製造した場合にはこの溶液中の上記不純物は各々20ppb以下の濃度であることが見出された。

また、本発明において特筆すべきことは、有機高分子膜を用いてアンモニアを透過精製した場合には勿論、有機高分子膜に原因する不純物の混入は避けられないのであるが、アンモニウムフッ化物とした場合には意外にもこれら不純物による汚染、不純化

は最初危惧したよりも極めて少なく、精密な工業用途にも何ら支障を来たさなかつたのである。

#### (実施例)

本発明者らは上記した本発明の方法に関して多数の実験を行ない、本発明の優秀性を確認したのであるが、さらに本発明の技術的内容を明確ならしめるため代表的な数例を抽出して以下実施例として示すことにする。従って本発明の方法は以下に示された実施例のみに限定して解釈されるべきではなく、任意にその実施態様を変更して実施しうることは当然である。

#### 実施例 1

不純物としてナトリウム 2 ppm、カリウム 4 ppm、アルミニウム 2 ppm、鉄 1 ppm、ガリウム 1 ppm、銀 0.5ppm、鉛 2.0ppm およびビスマス 1 ppm を化合物の形で含む工業用アンモニアガスを 35℃、5 kg/cm<sup>2</sup> の条件下で 5 kg/H の透過速度で酢酸セルロース膜（厚さ 60 μ）に通して精製する。膜を透過したガス直ちに高純度 50% フッ化水素酸 1.5 kg と反応させ、反応生成物を超純水 13.4 kg で稀釈すると 40

% フッ化アンモニウム溶液 34.8 kg が得られた。このものに含まれる上記不純物の濃度は各々 20 ppb 以下であることが分析の結果たしかめられた。

#### 実施例 2

不純物としてナトリウム 3 ppm、カリウム 4 ppm、アルミニウム 1 ppm、鉄 2 ppm、ガリウム 1.5ppm、銀 0.5ppm、鉛 1.8ppm およびビスマス 0.5ppm を化合物の形で含む市販のボンベ入りアンモニアを 28℃、10 kg/cm<sup>2</sup> の条件下で、10 kg/H の透過速度でケブラー・フィルム（厚さ 40 μ）へ通して精製する。透過したアンモニアは引きつづいて高純度フッ化水素 2.7 kg と反応させ得られたものをクリーン・ルーム中でフレーカーにかけると、フレーク状酸性フッ化アンモニウムが得られる。このものに含まれる上記不純物の濃度はいずれも 28 ppb 以下であり、従来法ではこのような高純度品をうることができなかったものである。

#### 実施例 3

不純物としてナトリウム 1 ppm、カリウム 5 ppm、アルミニウム 3 ppm、鉄 0.5ppm、ガリウム 1.8ppm、

鉛 2.5ppm を化合物の形で含む米国製のボンベ入りアンモニアを 44℃、5 kg/cm<sup>2</sup> の条件下で 5 kg/H の透過速度でポリアクリロニトリル膜（厚さ 50 μ）に通す。透過ガスを 20% 高純度フッ化水素酸 1.36 kg 中に吹き込んで吸収させ、高純度 30% 酸性フッ化アンモニウム水溶液を得た。この溶液の不純物の含有量はいずれも 30 ppb 以下であり、従来法ではこのような高純度品を製造できたことはかつて無かったのである。

#### (発明の効果)

有機高分子膜を用いて透過法によって精製されたアンモニアと高純度フッ化水素とから製造された高純度アンモニウムフッ化物は他の方法で製造されたアンモニウムフッ化物より経済的に有利であるばかりか各種の用途例えば電子工業材料等の製造に対して嫌悪すべき不純物を含んでいないので産業上非常に有用であり、本発明の価値は絶大なものである。

特許出願人  
橋本化成工業株式会社

代理人  
弁理士 井田 完二